

VSEPR(Valence-shell electron-pair repulsion theory)

高雄女中化學教師 陳文靜

VSEPR(Valence-shell electron-pair repulsion theory)：價殼層電子排斥理論。

這理論對預測非金屬分子的幾何結構非常有用。筆者將對此理論描述之。

一、VSEPR 理論的要點

一般而言，在分子或離子內的電子對會以電子對的方式存在分子或離子內。又電子間具斥力，所以，分子或離子內圍繞中心原子之電子對應盡量遠離，使電子對與電子對之間的斥力降至最低。

分子中的電子對分為未鍵結電子對(lone pair, 簡稱 lp)及鍵結電子對(bonding pair, bp)二種：(1)未鍵結電子對：僅受一核影響，電子雲佔較大的空間；(2)鍵結電子對：二個原子核吸引電子雲，呈細長形。

電子對斥力大小：l.p.-l.p.斥力>b.p.-l.p.斥力>b.p.-b.p.斥力

二、使用 VSEPR 理論的步驟

以 VSEPR 理論來建構分子模型的步驟如下：

1. 先畫出分子的路易士結構
2. 計算中心原子的鍵結電子對及未鍵結電子對之總數
3. 安排中心原子的電子對總數使成為最小斥力的方式(即把電子對儘可能地分離)
4. 從電子對的分配來決定原子們的位置
5. 從原子間的位置來命名其分子結構

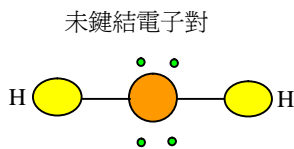
範例一：

描述水分子的分子結構

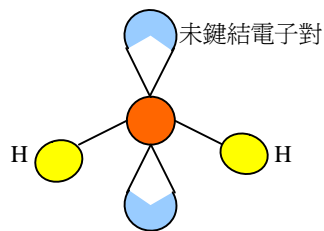
解答：

水的路易士結構為圖一結構，共有四對電子對：二對鍵結電子對(稱共用電子對)及二對非鍵結電子對(又稱未共用電子對)。想達成電子對間最小斥力的最好安排為四面體情形，如圖二。雖然，水的中心原子之電子對有四面體的安排，但是水並不是四面體分子，它是 V 型分子(或稱角型分子)，如圖三。

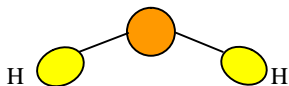




圖一 水的路易士結構



圖二 水的鍵結電子對及未鍵結電子對間的分配成四面體情形



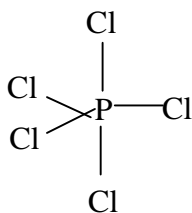
圖三 水的角型結構

範例二：

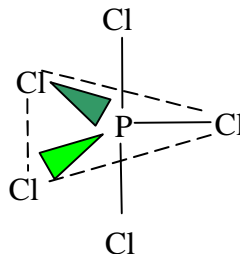
預測 PCl_5 分子的幾何結構

解答：

PCl_5 的路易士結構如圖四。五對電子對圍繞著 P 原子,想達成電子對間最小斥力的最好安排是呈雙三角錐型, 見圖五



圖四 PCl_5 的路易士結構



圖五 PCl_5 的分子結構

三、以 VSEPR 理論來預測各分子的形狀及鍵角之方法

在圖三中, 我們看到水分子呈現角型是因為有未鍵結電子對存在所致。假如沒有未鍵結電子對存在的話, 這分子一定呈直線型且無極性。但是, 因為未鍵結電子對不像鍵結電子對位於二個原子之間, 而是只位於中心原子上, 所以, 它比鍵結電子對需要更大空間, 會壓縮鍵結電子對間的鍵角。使得水分子無法呈直線型而是呈現角型。由此可知

1. 未鍵結電子對會佔有較大空間
2. 中心原子有未共用電子對存在時, 鍵角會比原先所預測的分子鍵角小一些
3. 電子對斥力大小: $l.p.-l.p.$ 斥力 $>$ $b.p.-l.p.$ 斥力 $>$ $b.p.-b.p.$ 斥力

此外, 因為雙鍵在二原子間的電子數為 4, 比單鍵在二原子間的電子數為 2 來得多, 電子數多斥力就大, 所以, 雙鍵比單鍵佔有較多的空間。

根據以上所描述, 我們以下方法來預測各物質的形狀及鍵角:

$X+E=(\text{中心原子價電子數}+\text{分子或離子所帶的電荷數}+\text{外圍原子所供應電子數})/2$



X =周圍原子數， E =未共用電子對數， H 、鹵素供應電子數=1， O 族供應電子數=0， N 族=-1

範例三：

以 VSEPR 理論預測下列各物質的形狀及鍵角： $BeCl_2$ 、 BF_3 、 CH_4 、 NH_3 、 CO_2

解答：

1. $BeCl_2$

$X+E=(2+1*2)/2=2$ ，故 $X=2$ ， $E=0$ ，即 sp ，直線形，鍵角 180

2. BF_3

$X+E=(3+1*3)/2=3$ ，故 $X=3$ ， $E=0$ ，即 sp_2 ，平面三角形，鍵角 120

3. CH_4

$X+E=(4+1*4)/2=4$ ，故 $X=4$ ， $E=0$ ，即 sp^3 ，四面體，鍵角 109.5°

4. NH_3

$X+E=(5+1*3)/2=4$ ，故 $X=3$ ， $E=1$ ，即 sp^3 ，角錐，鍵角因有一對孤對電子壓縮空間，故略小於 109，約等於 106.7

5. CO_2

$X+E=(4+0*2)/2=2$ ，故 $X=2$ ， $E=0$ ，即 sp ，直線形，鍵角 180

四、由 VSEPR 理論所推斷的電子對與分子模型之綜合表格

綜合以上各點所得之電子對分配與分子形狀的關係表格如表一所示：

表一 電子對分配與分子形狀的關係

分子	中心原子 總電子對 數目	鍵結電 子對數 目	未鍵結 電子對 數目	分子型狀	範例
AB_2	2	2	0	直線型	$HgCl_2$ 、 $BeCl_2$ 、 CO_2 、 HCN
AB_2	3	2	1	角型	$SnCl_2$ 、 SO_2 、 NO_2
AB_3	3	3	0	平面△	BF_3 、 BCl_3 、 BH_3 、 SO_3
AB_3	4	3	1	角錐型	NH_3 、 PF_3
AB_4	4	4	0	四面體	CH_4 、 $SiCl_4$ 、 $POCl_3$
AB_2	4	2	2	角型	H_2O 、 ICl_2^+ 、 F_2O 、 BrO_2 、 SCl_2
AB_5	5	5	0	雙三角錐	PF_5 、 PCl_5 、 SbF_5 、 $IO_3F_2^-$
AB_4	5	4	1	扭曲四面體	SF_4 、 IF_4^+
AB_3	5	3	2	T 字型	ClF_3 、 BrF_3
AB_2	5	2	3	直線型	I_3^- 、 ICl_2^- 、 XeF_2
AB_6	6	6	0	八面體	SF_6 、 PF_6^-
AB_5	6	5	1	四角錐	IF_5 、 BrF_5 、 $XeOF_4$
AB_4	6	4	2	平面四方型	XeF_4 、 BrF_4^-

